

Bore flushing fluid with continuous oil phase of ester of mono-alcohol and higher unsatd. carboxylic acid, and dispersed aq. phase, free from strong hydrophilic base

Patent Number : EP-374671

International patents classification : E21B-021/00 C09K-007/00 C09K-007/02 C09K-007/06 C01G-009/02 C07C-069/02 C07C-069/02S

• Abstract :

EP-374671 A In using esters of 2-12C mono-alcohols and 16-24C mono- and/or polyolefinically unsatd. monocarboxylic acids, opt. mixed with minor amts. of other, esp. satd., monocarboxylic acids, where the esters flow and can be pumped at 0-5 deg.C, as the oil phase in invert bore flushing slurries, with an aq. phase dispersed in the continuous oil phase, and also emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives and opt. other usual additives, together with an alkali reserve, use of considerable amts. of strong hydrophilic bases such as alkali hydroxide and/or diethanolamine is avoided, and the opt. amt. of lime is limited to 2 lbs./bbl of flushing fluid.

USE/ADVANTAGE - The fluids are used in off-shore discovery of petroleum or natural gas. Applcn. is esp. in marine work, but the fluids can be used on land, in geothermal boring, boring for water, geoscientific boring, and mining. The fluids are stable, are free from mineral oil, do not pollute the environment, and have better lubricating power. (12pp Dwg.No.0/0)

EP-374671 B The use of selected esters - flowable and pumpable at temperatures in the range for 0 to 5 deg.C - of monofunctional C2-12 alcohols and olefinically mono- and/or polyunsaturated C16-24 monocarboxylic acids as the oil phase or at least the predominant part of the oil phase of invert drilling muds which are suitable for the ecologically safe offshore development of oil and gas occurrences and which, in a continuous oil phase, contain a disperse aqueous phase and also emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives, thickeners and, if desired, other standard additives together with an alkali reserve, with the proviso that strong hydrophilic bases, such as alkali metal hydroxide and/or diethanolamine, are not used and any addition of lime present is limited to a maximum of about 2 lb/bbl oil mud. (Dwg.0/0)

US5232910 A An invert emulsion drilling mud (A) free from mineral oil and virtually free from highly hydrophilic base alkali metal hydroxides and di- or triethanolamine consists of (B) a mixt. of (a) a continuous oil phase composed mainly, pref. at least 70 (90), wt.% of a 2-12C monohydric alcohol ester of a 16-24C monocarboxylic, olefinic mono- or polyunsatd. acid, (b) a disperse aq. phase contg. esp. 10-25 wt.% CaCl₂ and/or KCl, (c) an emulsifier, (d) a weighting agent, (e) a viscosifier, (f) a fluid loss additive and (g) a mildly alkaline reserve component being lime present up to 0.6 kg/100 l.% (A) pref. has a Brookfield viscosity below 50 Pas at 0-5 deg.C and opt. also contains an ester of a satd. monocarboxylic acid.

USE/ADVANTAGE - During drilling operations for oil and gas. The esters are highly compatible with the environment and have similar storage and operational behaviour as the best known oil-based drilling fluids. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : EP-374671 A 19900627 DW1990-26 * AP: 1989EP-0122819 19891211
 DSR: GR
 DE3842659 A 19900628 DW1990-27 AP: 1988DE-3842659 19881219
 WO9006980 A 19900628 DW1990-29 DSNW: AU BR DK NO RO SU DSRW: AT BE CH
 DE ES FR GB IT LU NL SE
 PT-92597 A 19900629 DW1990-31
 CA2006010 A 19900619 DW1990-36
 AU8946551 A 19900710 DW1990-39
 ZA8909693 A 19900829 DW1990-40 AP: 1989ZA-0009693 19891218
 EP-448579 A 19911002 DW1991-40 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE
 NO9102337 A 19910617 DW1991-42
 DK9101175 A 19910813 DW1991-45
 BR8907835 A 19911022 DW1991-47
 JP04045190 A 19920214 DW1992-13 11p AP: 1990JP-0155014 19900612
 NO9203656 A 19910617 DW1993-04 C09K-007/06 AP: 1989WO-EP01512 19891211;
 1991NO-0002337 19891211; 1992NO-0003656 19920921
 NO-171562 B 19921221 DW1993-05 C09K-007/06 FD: Previous Publ. NO9102337 AP:
 1989WO-EP01512 19891211; 1991NO-0002337 19910617
 NO-172129 B 19930301 DW1993-14 C09K-007/06 FD: Previous Publ. NO9203656 AP:
 1989WO-EP01512 19891211; 1991NO-0002337 19891211; 1992NO-0003656 19920921
 US5232910 A 19930803 DW1993-32 C09K-007/02 8p AP: 1989US-0452457 19891218;
 1991US-0759097 19910906
 AU-639219 B 19930722 DW1993-36 C09K-007/06 FD: Previous Publ. AU8946551; Based
 on WO9006980 AP: 1989AU-0046551 19891211
 EP-374671 B1 19940330 DW1994-13 C09K-007/06 Ger 14p AP: 1989EP-0122819
 19891211 DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
 DE58907349 G 19940505 DW1994-19 C09K-007/06 FD: Based on EP-374671 AP:
 1989DE-5007349 19891211; 1989EP-0122819 19891211
 ES2061909 T3 19941216 DW1995-05 C09K-007/06 FD: Based on EP-374671 AP: 1989EP-
 0122819 19891211
 IE-65152 B 19951004 DW1995-47 C09K-007/06 AP: 1989IE-0004056 19891218
 DK-170786 B 19960115 DW1996-08 C09K-007/06 FD: Previous Publ. DK9101175 AP:
 1989WO-EP01512 19891211; 1991DK-0001175 19910618
 RU2044025 C1 19950920 DW1996-22 C09K-007/06 5p AP: 1989WO-EP01512 19891211;
 1991SU-4895872 19910617
 RO-111579 B1 19961129 DW1997-25 C09K-007/06 AP: 1989RO-0147837 19891211
 USRE36066 E 1990126 DW1999-11 C09K-007/02 FD: Reissue of US5232910 AP:
 1989US-0452457 19891218; 1991US-0759097 19910906; 1995US-0506458 19950801
 JP2896199 B2 1990531 DW1999-27 C09K-007/00 9p # FD: Previous Publ. JP4045190
 AP: 1990JP-0155014 19900612
 CA2006010 C 20040629 DW2004-43 C09K-007/06 Eng AP: 1989CA-2006010 19891219

Priority n° : 1988DE-3842659 19881219; 1990JP-0155014 19900612

Covered countries : 26

Publications count : 27

Cited patents : EP---9746; US4374737; US4631136

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BARO-) BAROID DRILLING
 FLUIDS INC
 (HENK) HENKEL KGAA
 (COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG
 (HALL) HALLIBURTON ENERGY
 SERVICES INC
 (BARO-) BAROID LTD
 (MUEL) MUELLER H
 (HENK) HENKEL KG
Inventor(s) : BRAUN J; GRIMES JD; HEROLD
 C; MULLER H; SMITH SPT; VON
 TAPAVICZA S; GRIMES DJ; MUELLER H;
 BRAUN JM; HEROLD CP; SMITH S;
 VONTAPAVI S; BRAUM J; SMITH SP

THIS PAGE BLANK (US710)

• Accession codes :

Accession N° : 1990-194905 [26]
Sec. Acc. n° CPI : C1990-084270

• Derwent codes :

Manual code : CPI: H01-B06B
Derwent Classes : H01

• Update codes :

Basic update : 1990-26
Equiv. update : 1990-27; 1990-29;
1990-31; 1990-36; 1990-39; 1990-40; 1991-
40; 1991-42; 1991-45; 1991-47; 1992-13;
1993-04; 1993-05; 1993-14; 1993-32; 1993-
36; 1994-13; 1994-19; 1995-05; 1995-47;
1996-08; 1996-22; 1997-25; 1999-11; 1999-
27; 2004-43

Others :

API Access. Nbr *API 37F1008*

UE4 *2004-07*

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 374 671 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **30.03.94**

(51) Int. Cl.⁵: **C09K 7/06**

(21) Anmeldenummer: **89122819.9**

(22) Anmeldetag: **11.12.89**

Verbunden mit 90900103.4/0448579
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 05.03.92.

(54) **Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen insbesondere zur off-shore-Erschliessung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen (I).**

(30) Priorität: **19.12.88 DE 3842659**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.90 Patentblatt 90/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
30.03.94 Patentblatt 94/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 009 746
US-A- 4 374 737
US-A- 4 631 136

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf(DE)

Patentinhaber: **Barold Drilling Fluids, Inc.**
3000 North Sam Houston Parkway East
Houston, Texas(US)

(72) Erfinder: **Müller, Heinz**
Goldregenweg 4
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Herold, Claus-Peter, Dr.**
Ostpreussenstrasse 26
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: **von Tapavicza, Stephan, Dr.**
Thomas-Mann-Strasse 12
D-4006 Erkrath 2(DE)
Erfinder: **Grimes, Douglas John**
12 Ledborough Lane
Beaconsfield HP9 2PZ(GB)
Erfinder: **Braun, Jean-Marc**
Bernstorffstrasse 34 E
D-3100 Celle(DE)
Erfinder: **Smith, Stuart P. T.**
Creag Ghiaf Drumoak
Banchory Kincardineshire(GB)

(74) Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem.**
Patentanwälte
von Kreisler-Selting-Werner
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 374 671 B1

Beschreibung

Die Erfindung beschreibt neue Bohrspülflüssigkeiten auf Basis von Esterölen und darauf aufgebaute Invert-Bohrspülschlämme, die sich durch hohe ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig guten Stand- und Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Ein wichtiges Einsatzgebiet für die neuen Bohrspülsysteme sind off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen, wobei es hier die Erfindung insbesondere darauf abstellt, technisch brauchbare Bohrspülungen mit hoher ökologischer Verträglichkeit zur Verfügung zu stellen. Der Einsatz der neuen Bohrspülsysteme hat besondere Bedeutung im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Spülsysteme können ganz allgemeine Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Grundsätzlich gilt auch hier, daß durch die erfindungsgemäß ausgewählten Bohrspülflüssigkeiten auf Esterbasis der ökotoxische Problembereich substantiell vereinfacht wird.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte fließfähige Systeme auf Wasserbasis oder auf Ölbasis. Diese zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmende Bedeutung und hier insbesondere im Bereich der off-shore-Bohrungen oder beim Durchteufen wasserempfindlicher Schichten.

Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem Dreiphasensystem bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d. h. die wäßrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Öl-basierte Bohrspülungen waren zunächst aufgebaut auf Dieselölfractionen mit einem Gehalt an Aromaten. Zur Entgiftung und Verminderung der damit geschaffenen ökologischen Problematik ist dann vorgeschlagen worden, weitgehend aromatenfreie Kohlenwasserstofffractionen - heute auch als "nonpolluting oils" bezeichnet - als geschlossene Ölphase einzusetzen - siehe hierzu die zuvor zitierte Literatur. Wenn auf diese Weise auch durch den Ausschluß der aromatischen Verbindungen gewisse Fortschritte erreicht worden sind, so erscheint eine weitere Minderung der Umweltproblematik - ausgelöst durch Bohrspülflüssigkeiten der hier betroffenen Art - dringend erforderlich. Gültigkeit hat das insbesondere beim Niederbringen von off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen, weil das marine Ökosystem besonders empfindlich auf das Einbringen von toxischen und schwer abbaubaren Substanzen reagiert.

Die einschlägige Technologie hat seit einiger Zeit die Bedeutung von Ölphasen auf Esterbasis zur Lösung dieser Problematik erkannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 öl-basierte Bohrspülflüssigkeiten, in denen nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfractionen und Pflanzenöle von der Art Erdnußöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl, Reisöl oder auch Öle tierischen Ursprungs wie Walöl genannt. Durchweg handelt es sich bei den hier genannten Esterölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffractionen - auch denn diese aromatenfrei sind - aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen.

Interessanterweise schildert dann aber kein Beispiel der genannten US-Patentschriften die Verwendung solcher natürlicher Esteröle in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art. Durchweg werden Mineralölfractionen als geschlossene Ölphase eingesetzt.

Auch die Lehre der US-PS 4 631 136 will öl-basierte Bohrspülungen erhöhter ökologischer Verträglichkeit auf Triglyceridbasis pflanzlichen Ursprungs zur Verfügung stellen. Vorgeschlagen wird hier, vorzugsweise solche Glyceridöle einzusetzen, die einen Mindestgehalt an Resten 2-fach und 3-fach ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren aufweisen. Zusätzlich wird die Anweisung gegeben, in den Esterölen bekannte Antioxidantien und zugehörige Synergisten zur Wirkungssteigerung der Antioxidantien mitzuverwenden. Durch diese Maßnahmen soll eine Verdickung des Systems aufgrund oxidativ ausgelöster Polymerisations- bzw. Vernetzungsreaktionen verhindert werden.

Die der Erfindung zugrunde liegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß der im Stand der Technik erwogene Einsatz von leicht abbaubaren Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs aus praktischen

Gründen nicht in Betracht kommen kann. Die rheologischen Eigenschaften solcher Ölphasen sind für den breiten in der Praxis geforderten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C einerseits bis zu 250 °C und darüber andererseits nicht in den Griff zu bekommen.

Die Lehre der US-PS 4,481,121 erwähnt in ihrem allgemeinen Beschreibungsteil als brauchbare Ölphase neben den Triglyceriden auch ein Handelsprodukt "Arizona 208" der Fa. Arizona Chemical Company, Wayne, N.J., bei dem es sich um einen gereinigten Isooctyl-Monoalkohol-Ester hochreiner Tallöfetsäuren handelt. Ein hier erstmalig genannter Ester aus einem monofunktionellen Alkohol und monofunktionellen Carbonsäuren wird als gleichwertig mit Triglyceriden natürlichen Ursprungs und/oder aromatenfreien Kohlenwasserstofffraktionen dargestellt.

Irgendwelche nacharbeitbaren Beispiele zum Einsatz eines solchen Esters aus monofunktionellen Komponenten finden sich in der genannten US-Patentschrift nicht.

Die Lehre der nachfolgend geschilderten Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß es tatsächlich möglich ist, ölbasische Invert-Spülungen der hier betroffenen Art auf Basis von Esterölen hoher Umweltverträglichkeit herzustellen, die in ihrem Lager und Einsatzverhalten den besten bisher bekannten ölbasierten Invert-Spülssystemen entsprechen, gleichwohl aber den zusätzlichen Vorteil der erhöhten Umweltverträglichkeit besitzen. Zwei wesentliche Erkenntnisse beherrschen dabei die erfindungsgemäße Lehre:

Für den Aufbau von mineralölfreien ölbasischen Invert-Spülungen sind die in Form natürlicher Öle anfallenden Triglyceride nicht geeignet, brauchbar sind jedoch die sich aus diesen Ölen bzw. Fetten ableitenden Ester der monofunktionellen Carbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen. Die zweite wesentliche Erkenntnis ist, daß sich Esteröle der hier betroffenen Art im Einsatz tatsächlich nicht gleich verhalten wie die bisher verwendeten Mineralölfractionen auf reiner Kohlenwasserstoffbasis. Die hier betroffenen Esteröle aus monofunktionellen Komponenten unterliegen im praktischen Einsatz einer partiellen Hydrolyse. Hierdurch werden freie Fettsäuren gebildet. Diese wiederum reagieren mit den in Bohrspülssystemen der hier betroffenen Art stets vorliegenden alkalischen Bestandteilen - z. B. mit der zum Korrosionsschutz eingesetzten Alkalireserve - zu den entsprechenden Salzen. Salze aus stark hydrophilen Basen und den in Fetten bzw. Ölen natürlichen Ursprungs häufig anzutreffenden Säuren des Bereichs von etwa C 16 bis 24 sind aber bekanntlich Verbindungen mit vergleichsweise hohen HLB-Werten, die insbesondere zur Einstellung und Stabilisierung von O/W-Emulsionen führen. Die Wasch- und Reinigungstechnik macht hiervon bekanntlich in größtem Umfange Gebrauch. Die Bildung unerwünscht großer Mengen solcher O/W-Emulgatorsysteme muß aber mit den im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung geforderten W/O-Emulsionen interferieren und damit zu Störungen führen. Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung beschreibt, wie trotz dieser systemimmanenten Schwierigkeiten in der Praxis verwertbare Invert-Bohrspülungen auf Basis von Esterölen Verwendung finden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung ausgewählter, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen als Ölphase oder wenigstens überwiegender Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlamm, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase sowie Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsbildner und gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe zusammen mit einer Alkalireserve mit der Maßgabe enthalten, daß auf die Mitverwendung starker hydrophiler Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin verzichtet wird. Als Alkalireserve, insbesondere zum Schutz gegen Einbrüche von CO₂ und/oder H₂S in die Bohrspülung und damit zum Schutz vor Korrosion, wird häufig der Zusatz von Kalk (Calciumhydroxid bzw. lime) vorgesehen. Die Verwendung eines solchen Kalkzusatzes als Alkalireserve ist im Rahmen der Erfindung möglich. Allerdings wird hier darauf geachtet nur vergleichsweise beschränkte Mengen dieser alkalischen Komponente einzumischen. Der Höchstbetrag für den Kalkzusatz liegt in der erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform bei etwa 2 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) und damit deutlich unter den Werten, die in der Praxis üblicherweise in ölbasischen Invert-Spülungen zur Anwendung kommen.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis von Esterölen eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten. Die neuen Bohrspülssysteme sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase zum wenigstens überwiegenden Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen gebildet ist, daß weiterhin die W/O-Emulsion schwach alkalisch konditioniert ist und bei Kalkzusatz diese Alkalireserve Mengen von etwa 2 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) nicht überschreitet. Es kann bevorzugt sein, daß der Kalkgehalt leicht unter diesem Grenzwert liegt.

Im nachfolgenden wird zunächst auf die erfindungsgemäß ausgewählten Esteröle eingegangen, die bestimmungsgemäß ausschließlich oder wenigstens als substantieller Anteil die geschlossene Ölphase der Invert-Bohrschlämme bilden.

Wie bereits angegeben liegt ein entscheidungswesentliches Kriterium in der Auswahl von Estern, die der Klasse der Umsetzungsprodukte aus monofunktionellen Carbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen zuzuordnen ist. Die Erfindung sieht darüber hinaus aber vor, innerhalb dieser Klasse Carbonsäuren des vorgegebenen Bereichs von 16 bis 24 C-Atomen ausschließlich oder wenigstens überwiegend einzusetzen. Die Carbonsäuren können sich dabei von unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten ableiten, wobei den geradkettigen besondere Bedeutung zukommt. Monocarbonsäuren dieser Art und des hier betroffenen Bereichs von 16 bis 24 C-Atomen bzw. deren Ester sind als überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Erstarrungswerte ungeeignet. Ester der hier betroffenen Art sind allerdings selbst dann bis herunter zu Temperaturen im Bereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähig, wenn ein hinreichender Grad von olefinisch ungesättigten Esterbestandteilen sichergestellt ist. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden dementsprechend Ester der hier beschriebenen Art verwendet, die sich zu mehr als 70 Gew.-% und vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C₁₆-24 ableiten. Wichtige natürliche Ausgangsmaterialien liefern Carbonsäuregemische, die zu wenigstens 90 Gew.-% olefinisch ungesättigte Carbonsäuren des hier genannten C-Bereiches enthalten. Die ungesättigten Carbonsäuren können dabei einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein. Beim Einsatz von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemischen natürlichen Ursprungs spielt neben einer einfachen ethylenischen Doppelbindung im Molekül insbesondere die zweifache und in untergeordnetem Maße auch noch eine dreifache ethylenische Doppelbindung je Carbonsäuremolekül eine gewisse Rolle. Einzelheiten hierzu werden im nachfolgenden noch gegeben.

Die Auswahl eines so vergleichsweise hoch ungesättigten Carbonsäureanteils in den Esterölen stellt - in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Auswahl von Estern aus monofunktionellen Reaktanten - sicher, daß die Esteröle und letztlich damit die fertigen Invert-Emulsionen die von der Praxis geforderten rheologischen Eigenschaften insbesondere auch bei niederen Temperaturen erfüllen. Die erfindungsgemäß eingesetzten vergleichsweise stark ungesättigten Esteröle des C-Zahlbereichs von 16 bis 24 im Monocarbonsäureanteil besitzen in der bevorzugten Ausführungsform Erstarrungswerte (Fließpunkt und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C und insbesondere unterhalb - 15 °C. Trotz dieser hohen Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen ist durch die erfindungsgemäß vorgeschriebene Molekülgröße des Esteröls sichergestellt, daß die Flammpunkte der Esteröle hinreichend hohe Werte haben. Sie liegen bei mindestens 80 °C, überschreiten jedoch im allgemeinen die Temperaturgrenze von etwa 100 °C. Bevorzugt werden Esteröle, die Flammpunkte oberhalb 160 °C besitzen, wobei ohne Schwierigkeiten auch bei tiefen Temperaturen leicht bewegliche Esteröle der geschilderten Art hergestellt werden können, deren Flammpunkte bei 185 °C oder höher liegen.

In Verbindung mit diesen durch die Molekülgröße bestimmten hohen Flammpunkten kann gleichzeitig sichergestellt werden, daß die Viskositätswerte geforderte übliche Grenzwerte erfüllen. So liegt bei bevorzugten Esterölen der geschilderten Art die Brookfield(RVT)-Viskosität im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C bei Werten nicht über 55 mPas und vorzugsweise bei Werten von höchstens 45 mPas oder darunter. Es ist möglich, Werte im Bereich von 30 und auch noch tiefer, beispielsweise im Bereich von 20 bis 25 mPas im angegebenen Temperaturbereich einzustellen.

Im Rahmen der erfindungsgemäß einzusetzenden ungesättigten Esteröle lassen sich zwei Unterklassen von besonderer Bedeutung formulieren.

Die erste dieser Unterklassen geht von ungesättigten C₁₆-24-Monocarbonsäuren aus, die zu nicht mehr als etwa 35 Gew.-% 2- und gegebenenfalls mehrfach olefinisch ungesättigt sind. Hier ist also der Gehalt an mehrfach ungesättigten Carbonsäureresten im Esteröl vergleichsweise beschränkt. Bevorzugt ist im Rahmen dieser Unterklasse dann allerdings, daß die Carbonsäurereste zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.

In Abweichung von der zuvor geschilderten ersten Unterklasse leitet sich die zweite für die Praxis bedeutende Unterklasse von Esterölen aus solchen C₁₆-24-Monocarbonsäuregemischen ab, die sich zu mehr als 45 Gew.-% und dabei vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren des genannten C-Zahlbereiches ableiten.

Die wichtigsten ethylenisch einfach ungesättigten Carbonsäuren des hier betroffenen Bereichs sind die Hexadecensäure (Palmitoleinsäure, C₁₆), die Ölsäure (C₁₈), die ihr verwandte Rizinolsäure (C₁₈) und die Erucasäure (C₂₂). Die wichtigste zweifach ungesättigte Carbonsäure des hier betroffenen Bereichs ist die Linolsäure (C₁₈) und die wichtigste dreifach ethylenisch ungesättigte Carbonsäure die Linolensäure (C₁₈).

Als Esteröl können im erfindungsgemäßen Sinne ausgewählte Individuen des Ester-Typs ungesättigte Monocarbonsäure/Monoalkohol eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür sind die Ester der Ölsäure, etwa von

der Art des Ölsäureisobutylesters. Für die Rheologie des Systems und/oder aus Gründen der Zugänglichkeit ist es häufig wünschenswert, Säuregemische einzusetzen. Hier liegt Bedeutungsvolles für die Erfüllung der zuvor gegebenen Spezifikationen der beiden Unterklassen für bevorzugte Esteröle.

Die erste dieser beiden Unterklassen zeichnet sich wie angegeben dadurch aus, daß ihr Gehalt an 2- und mehrfach ungesättigten Säuren beschränkt ist und etwa 35 % nicht übersteigt. Pflanzenöle natürlichen Ursprungs, die bei ihrer Verseifung bzw. Umesterung Gemische von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester der hier geforderten Art liefern, sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl und insbesondere Rüböl. In Betracht kommen dabei sowohl Rübölsorten mit hohem Gehalt an Erucasäure als auch die moderneren Rübözüchtungen mit verringertem Gehalt an Erucasäure und dafür erhöhtem Ölsäuregehalt.

Esterölen auf Basis dieser Definition zur ersten Unterklasse kann schon deswegen besondere Bedeutung zukommen, weil hier möglicherweise auftretende Probleme aus der Oxidationsinstabilität im praktischen Betrieb gemildert sind. Im praktischen Arbeiten wird ja die Bohrspülung kontinuierlich im Kreislauf gepumpt und dabei ständig - häufig mit großer Oberfläche und bei wenigstens leicht erhöhten Temperaturen - mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht, um das hochgetragene Bohrklein beispielsweise durch Absieben auszusondern.

Aber auch Carbonsäuregemische der zuvor genannten zweiten Unterklasse haben für den Einsatz im erfindungsgemäßen Sinne beträchtliche praktische Bedeutung. Nicht zuletzt Anlaß hierfür ist ihre breite Zugänglichkeit im Rahmen natürlicher Fettstoffe pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs. Klassische Beispiele für Öle mit hohem Gehalt an Carbonsäuren des Bereichs von C_{16-18} bzw. C_{16-22} und gleichzeitig wenigstens etwa 45 % an wenigstens zweifach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind das Baumwollsaatöl, das Sojaöl, das Sonnenblumenöl und das Leinöl. Auch die bei der Zellstoffgewinnung isolierten Tallölsäuren fallen in diesen Bereich. Einsatzmaterialien dieses zuletzt genannten Ursprungs zeichnen sich allerdings in der Regel durch mehr oder weniger große zusätzliche Gehalte an Harzbestandteilen aus. Ein typisches tierisches Einsatzmaterial für die Gewinnung entsprechender Carbonsäuregemische ist Fischöl, insbesondere das Heringsöl.

Wie bereits ausgeführt, können die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle ausgewählte individuell bestimmte Ester der angegebenen Definition sein. Üblicherweise werden allerdings Gemische von Estern aus entsprechenden Monocarbonsäuren und Monoalkoholen vorliegen. Dabei fallen in den Rahmen der Erfindung insbesondere solche Gemische, die einerseits der erfindungsgemäß geforderten Viskositätsbedingung, besonders auch gerade bei niederen Temperaturen entsprechen und andererseits zu wenigstens 50 bis 51 % die monofunktionellen Ester der olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen aufweisen. Esterbestandteile und insbesondere wiederum Carbonsäureester monofunktioneller Alkohole und monofunktioneller Carbonsäuren anderer Konstitution sind als untergeordnete Mischungsbestandteile zulässig, sofern das Anforderungsprofil an die Eigenschaften des Stoffgemisches erfüllt ist. Wichtig ist das für den Einsatz von Carbonsäuregemischen natürlichen Ursprungs. In aller Regel enthalten solche natürlichen Einsatzmaterialien auch mehr oder weniger große Anteile von gesättigten Carbonsäuren und dabei häufig auch gerade Carbonsäuren des Bereichs C_{16-18} . Gesättigte Fettsäuren dieser Art bzw. ihre Ester bereiten wegen der vergleichsweise hochliegenden Schmelzpunkte leicht rheologische Schwierigkeiten. Erfindungsgemäß kann es dementsprechend bevorzugt sein, daß in den Esterölen gesättigte Carbonsäurereste des Bereichs $C_{16/18}$ nicht mehr als etwa 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% ausmachen.

Unbedenklicher ist dagegen das Vorliegen insbesondere gesättigter Carbonsäurereste des C-Zahlbereichs unterhalb von C_{16} , insbesondere im Bereich von $C_{12/14}$. Die hier in der Praxis der natürlichen Einsatzmaterialien häufig vorliegenden Gehalte solcher niederen voll gesättigten Fettsäuren sind in untergeordneten Mengen häufig wertvolle Mischungskomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung. Ihre Ester sind unter den praktischen Einsatzbedingungen nicht oxidationsanfällig, ihre rheologischen Eigenschaften begünstigen die erfindungsgemäße Zielsetzung, die bisher in der Praxis allein verwendeten reinen Kohlenwasserstofföle durch Esteröle bzw. Esterölfractionen zu ersetzen.

Die Alkoholreste der Ester bzw. Estergemische im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre leiten sich bevorzugt von geradkettigen und/oder verzweigten gesättigten Alkoholen ab, wobei besondere Bedeutung Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen und insbesondere Alkoholen des Bereichs bis etwa C_{10} zukommt. Die Alkohole können dabei ebenfalls natürlichen Ursprungs sein und sind dann üblicherweise aus den entsprechenden Carbonsäuren bzw. ihren Estern durch hydrierende Reduktion gewonnen worden. Die Erfindung ist aber keineswegs auf Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs eingeschränkt. Sowohl auf der Seite der Monoalkohole wie auf der Seite der Monocarbonsäuren können statt der Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs anteilsweise oder vollständig entsprechende Komponenten synthetischen Ursprungs verwendet werden. Typische Beispiele für Alkohole sind die entsprechenden Oxoalkohole (verzweigte Alkohole) bzw. die nach dem Ziegler-Verfahren gewonnenen linearen Alkohole. Ebenso können insbesonde-

re in Carbonsäuregemischen vorliegende Monocarbonsäurekomponenten aus der petrochemischen Synthese abgeleitet sein. Vorteilhaftes liegt allerdings in den Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs insbesondere in den nachgewiesenen niederen toxikologischen Werten, der leichten Abbaubarkeit und der leichten Zugänglichkeit. Für die letztlich gewünschte Vernichtung der gebrauchten Ölspülung auf natürlichem Wege ist es von Bedeutung, daß sich Esteröle der hier beschriebenen Art sowohl auf aerobem wie auf anaerobem Weg abbauen lassen.

Eine wichtige Einschränkung ist allerdings mit der Verwendung dieser Esteröle in Invert-Ölschlämmen der hier betroffenen Art verbunden. Hierbei handelt es sich um die eingangs bereits geschilderte Schwierigkeit, daß die Carbonsäureester prinzipiell hydrolyseanfällig sind und sich dementsprechend anders verhalten müssen als die bisher eingesetzten reinen Kohlenwasserstofföle.

Invert-Bohrspülschlämme der hier betroffenen Art enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-%. Dem Bereich von etwa 10 bis 25 Gew.-% an disperser wäßriger Phase kann besondere Bedeutung zukommen. Diese Vorbedingung aus der Konstitution konventioneller Bohrspülungen gilt auch für die hier betroffenen Invert-Spülungen auf Esterbasis. Es leuchtet ein, daß im kontinuierlichen praktischen Betrieb Störungen des Gleichgewichts im Mehrphasensystem auftreten können, die durch eine partielle Esterverseifung bedingt sind.

Erschwert wird die Situation dadurch, daß Bohrspülungen der hier betroffenen Art in der Praxis stets eine Alkalireserve enthalten. Eine wichtige Bedeutung hat diese Alkalireserve als Korrosionsschutz gegen unerwartete Einbrüche saurer Gase, und zwar insbesondere CO_2 und/oder H_2S . Die Korrosionsproblematik am Bohrgestänge fordert die sichere Einstellung von pH-Werten wenigstens im schwach alkalischen Bereich, beispielsweise auf pH 8,5 bis 9 und höhere Werte.

In Ölspülungen auf Basis reiner Kohlenwasserstofffraktionen als Ölphase werden in der Praxis im allgemeinen ohne Bedenken stark alkalische und dabei stark hydrophile Zusatzstoffe anorganischer oder organischer Art eingesetzt. Besondere Bedeutung kann dabei den Alkalihydroxiden und hier insbesondere dem Natriumhydroxid einerseits oder stark hydrophilen organischen Basen zukommen, wobei Diethanolamin und/oder Triethanolamin besonders übliche Zusatzmittel zum Abfangen von H_2S -Verunreinigungen sind. Neben und/oder anstelle der hier genannten stark hydrophilen anorganischen und organischen Basen kommt dem Kalk (lime) oder auch noch schwächerbasischen Metalloxiden, insbesondere dem Zinkoxid oder vergleichbaren Zinkverbindungen als Alkalireserve beträchtliche Bedeutung zu. Gerade Kalk als billiges Alkalisierungsmittel wird in großem Umfange eingesetzt. Dabei werden unbedenklich vergleichsweise hohe Mengen verwendet, die beispielsweise bei 5 bis 10 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) oder auch bei noch höheren Werten liegen.

Der Einsatz von Esterspülungen der hier beschriebenen Art fordert bezüglich dieser Variablen eine Abkehr von der bisherigen Praxis. Natürlich muß auch hier sichergestellt sein, daß der pH-Wert der Bohrspülung im wenigstens schwach alkalischen Bereich gehalten wird und daß eine hinreichende Menge an Alkalireserve für unerwartete Einbrüche von insbesondere sauren Gasen zur Verfügung steht. Dabei wird jedoch darauf geachtet, daß durch einen solchen Alkaligehalt die Esterhydrolyse nicht in unerwünschter Weise gefördert und/oder beschleunigt wird.

So wird erfindungsgemäß darauf geachtet, in der Ölspülung keine stark hydrophilen Basen anorganischer und/oder organischer Art mitzuverwenden. Insbesondere verzichtet die Erfindung auf die Mitverwendung von Alkalihydroxiden oder stark hydrophilen Aminen von der Art des Diethanolamins und/oder des Triethanolamins. Kalk kann wirkungsvoll als Alkalireserve mitverwendet werden. Es ist dann allerdings zweckmäßig, die maximal einzusetzende Kalkmenge mit etwa 2 lb/bbl zu beschränken, wobei es bevorzugt sein kann, mit Bohrschlammbe-ladungen an Kalk zu arbeiten, die leicht darunter liegen, beispielsweise also im Bereich von etwa 1 bis 1,8 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) liegen. Neben oder anstelle des Kalks können andere Alkalireserven bekannter Art zum Einsatz kommen. Genannt seien hier insbesondere die weniger basischen Metalloxide von der Art des Zinkoxids sowie andere vergleichbare Zinkverbindungen. Auch bei dem Einsatz solcher Säurefänger wird allerdings darauf geachtet werden, keine zu großen Mengen einzusetzen, um eine unerwünschte vorzeitige Alterung der Bohrspülung - verbunden mit einem Viskositätsanstieg und damit Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften - zu verhindern. Durch die hier diskutierte Besonderheit des erfindungsgemäßen Handelns wird das Entstehen unerwünschter Mengen an hoch wirksamen O/W-Emulgatoren verhindert oder wenigstens so eingeschränkt, daß die guten rheologischen Einsatzwerte auch bei der thermischen Alterung im Betrieb für hinreichend lange Zeit aufrechterhalten bleiben. Hier liegt gegenüber den bisher im Bereich theoretischer Überlegungen verbliebenen Empfehlungen des Standes der Technik ein entscheidender Überschuß, der die praktische Auswertung der niedrigen toxischen Eigenschaften hier betroffener Esteröle überhaupt erst möglich macht.

Die erfindungsgemäß definierten, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähigen Ester auf Basis der olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen machen in der geschlossenen Ölphase des Bohrschlammes im allgemeinen wenigstens etwa die Hälfte der Ölphase aus. Bevorzugt sind allerdings solche Ölphasen, die Ester bzw. Estergemische der erfindungsgemäßen Art zum stark überwiegenden Anteil enthalten und in einer ganz besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung praktisch aus solchen Esterölen bestehen. Als Mischungskomponenten für die Abmischung mit den erfindungsgemäß definierten Esterölen eignen sich insbesondere ausgewählte andere Esterölfractionen, die in der parallelen EP-A1-0 374 672 beschrieben sind. Die Erfindung umfaßt Abmischungen auch mit solchen ausgewählten anderen Esterölen.

Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas, bevorzugt von etwa 15 bis 40 mPas, Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft², bevorzugt von etwa 10 bis 25 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei eingesetzten Meßmethoden sowie für die im übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen Invert-Bohrölsplungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids Technology" der einen Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC., dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist. Zusammenfassend kann hier zum Zwecke der Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung das folgende gesagt werden:

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten US-PS 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Ein besonders geeigneter Emulgatortyp ist das von der Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC. unter dem Handelsnamen "EZ-MUL" vertriebene Produkt.

Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hochkonzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Esterölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere organophiler Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 15 bis 20 lb/bbl oder im Bereich von etwa 5 bis 7 Gew.-% - bezogen auf die Esterölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger organophiler Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 lb/bbl oder im Bereich von etwa 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Esterölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt, dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepaßt werden. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen.

Die disperse wäßrige Phase wird in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art mit löslichen Salzen beladen. Überwiegend kommt hier Calciumchlorid und/oder Kaliumchlorid zum Einsatz, wobei die Sättigung der wäßrigen Phase bei Raumtemperatur mit dem löslichen Salz bevorzugt ist.

Die zuvor erwähnten Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme dienen gegebenenfalls auch dazu, die Ölbenetzbarkeit der anorganischen Beschwerungsmaterialien zu verbessern. Neben den bereits genannten Aminoamiden sind als weitere Beispiele Alkylbenzolsulfonate sowie Imidazolinverbindungen zu nennen. Zusätzliche Angaben zum einschlägigen Stand der Technik finden sich in den folgenden Literaturstellen: GB 2 158 437, EP 229 912 und DE 32 47 123.

Die erfindungsgemäß auf der Mitverwendung von Esterölen der geschilderten Art aufgebauten Bohrspülflüssigkeiten zeichnen sich zusätzlich zu den bereits geschilderten Vorteilen auch durch eine deutlich verbesserte Schmierfähigkeit aus. Wichtig ist das insbesondere dann, wenn bei Bohrungen beispielsweise in größeren Tiefen der Gang des Bohrgestänges und damit auch das Bohrloch Abweichungen von der Senkrechten aufweisen. Das rotierende Bohrgestänge kommt hier leicht mit der Bohrlochwand in Kontakt und gräbt sich im Betrieb in diese ein. Esteröle der erfindungsgemäß als Ölphase eingesetzten Art besitzen eine deutlich bessere Schmierwirkung als die bisher verwendeten Mineralöle. Hier liegt ein weiterer wichtiger Vorteil für das erfindungsgemäße Handeln.

Zur Umrechnung der im hier betroffenen Zusammenhang im fach-technischen Gebrauch üblichen Maßzahlen, die nicht dem metrischen System entsprechen - und in diesem üblichen Sprachgebrauch in der Erfindungsbeschreibung und den nachfolgenden Beispielen benutzt sind - gelten die folgenden Umrechnungsfaktoren:

- 5 1 lb = 0,454 kg; 1 bbl = 159 l;
 1 lb/bbl = 2,85 kg/m³, insbesondere im Zusammenhang mit Zusatzmenge der Alkalireserve;
 1 lb/100 ft² = 0,4788 Pa, insbesondere im Zusammenhang mit Bestimmung der Fließgrenze (YP) und der Gelstärke.

10 Beispiele

Beispiel 1

- Es wird eine Invert-Bohrspülung auf Basis eines undestillierten Isobutyl-Rübölesters als geschlossene
 15 Ölphase hergestellt. Dieser Rübölester basiert auf einer Mischung überwiegend ungesättigter geradkettiger Carbonsäuren, die etwa der folgenden Verteilung entsprechen: 60 % Ölsäure, 20 % Linolsäure, 9 bis 10 % Linolensäure, olefinisch ungesättigte C_{20/22}-Monocarbonsäuren etwa 4 %, zum Rest gesättigte Monocarbonsäuren überwiegend des Bereichs C_{18/18}.

- Der eingesetzte Rübölester besitzt weiterhin die folgenden Kenndaten: Dichte (20 °C) 0,872 g/cm³;
 20 Fließpunkt unterhalb - 15 °C; Flammpunkt (DIN 51584) oberhalb 180 °C; Säurezahl (DGF-C-V 2) 1,2; Viskosität bei 0 °C 32 mPas, Viskosität bei 5 °C 24 mPas; kein Gehalt an Aromaten.

Eine Invert-Bohrspülung wird in konventioneller Weise unter Benutzung der folgenden Mischungsbestandteile hergestellt:

- 230 ml Rübölfettsäureester
 25 26 ml Wasser
 6 g organophiler Bentonit (GELTONE der Firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
 0,2 g Kalk
 6 g W/O-Emulgator ("EZ-MUL" der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
 340 g Baryt
 30 9,2 g CaCl₂ x 2 H₂O
 20 g organophiler Lignit ("DURATONE" der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
 Zunächst wird durch Viskositätsmessung bei 50 °C am ungealterten Material die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec. und 10 min. bestimmt.
 Anschließend wird die Invert-Bohrspülung 16 h bei 125 °C im Autoklaven im sogenannten "Roller-
 35 Oven" gealtert, um den Temperatureinfluß auf die Emulsionsstabilität zu überprüfen. Danach werden erneut die Viskositätswerte bei 50 °C bestimmt.

Es werden die folgenden Werte erhalten:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
45 Plastische Viskosität (PV)	35	62
Fließgrenze (YP)	21	24
50 Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	12	12
10 min.	14	15

Vergleichsbeispiel 1

Es wird erneut Invert-Bohrspülung gemäß den Angaben des Beispiels 1 zusammengestellt. Jetzt wird jedoch die Kalkmenge auf den Wert von 4 g angehoben und damit drastisch über den Grenzwert von etwa 2 lb/bbl erhöht.

Auch hier werden am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätswerte und die Gelstärke bestimmt. Es ergeben sich die folgenden Zahlenwerte:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	41	nicht bestimm- bar
Fließgrenze (YP)	22	nicht bestimm- bar
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	11	74
10 min.	17	72

Beispiel 2

Es wird erneut eine Invert-Bohrspülung mit geschlossener Ölphase hergestellt. Als Ölphase wird destillierter Ölsäure-Isobutylester eingesetzt, der die folgenden Kenndaten aufweist: Dichte (20 °C) 0,86 g/cm³; Viskosität (20 °C) 8 bis 10 mPas; Fließpunkt unterhalb - 25 °C; Flammpunkt (DIN 51584) oberhalb 185 °C; Säurezahl (DGF-C-V 2) unterhalb 1; kein Aromatengehalt.

Es wird eine Bohrspülung der folgenden Zusammensetzung formuliert:

210 ml Isobutyloläat

6 g Emulgator auf Fettsäurebasis (INVERMUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

6 g organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

13 g organophiler Lignit (DURATONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

1 g Kalk

3 g W/O-Emulgator (EZ-MUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

270 g Baryt

58,2 g gesättigte wäßriger CaCl₂-Lösung

Am ungealterten und am gealterten (16 h bei 125 °C im Roller-Oven) Material werden wie in Beispiel 1 die Plastische Viskosität, die Fließgrenze sowie die Gelstärke nach 10 sec. und 10 min. bestimmt. Die dabei gemessenen Werte sind nachfolgend zusammengestellt. In der hier eingesetzten Rezeptur entsprechend etwa 1,2 g Kalk dem Grenzwert von 2 lb/bbl.

	ungealtertes Material	gealtertes Material	
5			
	Plastische Viskosität (PV)	46	41
	Fließgrenze (YP)	35	32
10			
	Gelstärke (lb/100 ft ²)		
	10 sec.	17	18
15	10 min.	21	29

Vergleichsbeispiel 2

20 Mit der Rezeptur des Beispiels 2 wird erneut eine Invert-Bohrölemulsion hergestellt. Jetzt wird jedoch der Kalkzusatz auf 2 g erhöht und damit deutlich der Grenzwert von 2 lb/bbl überschritten. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Werte für die Plastische Viskosität, die Fließgrenze sowie die Gelstärke sind nachstehend zusammengefaßt:

	ungealtertes Material	gealtertes Material	
30	<hr/>		
	Plastische Viskosität (PV)	53	46
35	Fließgrenze (YP)	61	45
	Gelstärke (lb/100 ft ²)		
40	10 sec.	33	24
	10 min.	40	29

45 Patentansprüche

1. Verwendung ausgewählter, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen als Ölphase oder wenigstens überwiegender Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die für die umweltschonende off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase sowie Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, viskositätsbildner und gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe zusammen mit einer Alkalireserve mit der Maßgabe enthalten, daß auf die Mitverwendung starker hydrophiler Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin verzichtet wird und ein gegebenenfalls vorliegender Kalkzusatz auf den Höchstbetrag von etwa 2 lb/bbl Ölspeicherung begrenzt ist.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ester verwendet werden, die sich zu mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 90 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C₁₆₋₂₄ ableiten.
- 5 3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C, vorzugsweise unterhalb - 15 °C und dabei Flammpunkte oberhalb 100 °C, vorzugsweise oberhalb 160 °C aufweisen.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität von nicht mehr als 55 mPas, vorzugsweise von nicht mehr als 45 mPas aufweisen.
- 10 5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die im Ester vorliegenden ungesättigten C₁₆₋₂₄-Monocarbonsäurereste sich zu nicht mehr als 35 Gew.-% von 2- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten und dabei bevorzugt zu wenigstens etwa 60 Gew.-% 1-fach olefinisch ungesättigt sind.
- 15 6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die im Estergemisch vorliegenden C₁₆₋₂₄-Monocarbonsäuren zu mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten.
- 20 7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Estergemisch vorliegende Reste gesättigter Carbonsäuren im Bereich C_{18/18} nicht mehr als 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% ausmachen, bevorzugt aber im Bereich niedrigerer C-Zahlen, insbesondere im Bereich C_{12/14}, liegen.
- 25 8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die im Ester bzw. Estergemisch vorliegenden Carbonsäurereste wenigstens überwiegend geradkettig und dabei bevorzugt pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs sind und sich insbesondere von Triglyceriden pflanzlichen Ursprungs und/oder Fischölen bzw. -fetten ableiten.
- 30 9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im Invert-Bohrspülschlamm zusammen mit der geschlossenen Ölphase auf Esterbasis die fein-disperse wäßrige Phase in Mengen von 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.
- 35 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Alkoholreste der eingesetzten Ester von geradkettigen und/oder verzweigten gesättigten Alkoholen mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen ableiten.
- 40 11. Mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die offshore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis Esteröle eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase zum wenigstens überwiegenden Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen gebildet ist, daß weiterhin die W/O-Emulsion schwach alkalisch konditioniert ist und bei Kalkzusatz diese Alkalireserve Mengen von etwa 2 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) nicht überschreitet, bevorzugt jedoch leicht darunter liegt.
- 45 12. Invert-Bohrspülung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ölspülung keine stark hydrophilen Basen wie Alkalihydroxide oder stark hydrophile Amine wie Diethanolamin vorliegen, gegebenenfalls aber neben oder anstelle von Kalk beschränkte Mengen an Metalloxiden von der Art des Zinkoxids als Alkalireserve vorliegen.
- 50 13. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von 5 bis 40 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweisen.
- 55

14. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil 5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl_2 und/oder KCl gelöst enthält.
- 5 15. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase des Invert-schlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.

Claims

- 10 1. The use of selected esters - flowable and pumpable at temperatures in the range from 0 to 5 °C - of monofunctional C_{2-12} alcohols and olefinically mono- and/or polyunsaturated C_{16-24} monocarboxylic acids as the oil phase or at least the predominant part of the oil phase of invert drilling muds which are suitable for the ecologically safe offshore development of oil and gas occurrences and which, in a continuous oil phase, contain a disperse aqueous phase and also emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives, thickeners and, if desired, other standard additives together with an alkali reserve, with the proviso that strong hydrophilic bases, such as alkali metal hydroxide and/or diethanolamine, are not used and any addition of lime present is limited to a maximum of about 2 lb/bbl oil mud.
- 15 2. The use claimed in claim 1, characterized in that esters of which more than 70% by weight, preferably more than 80% by weight and, more preferably, more than 90% by weight are derived from olefinically unsaturated C_{16-24} carboxylic acids are used.
- 20 3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that the esters used in the drilling mud have solidification points (pour point and setting point) below -10 °C, preferably below -15 °C, and flash points above 100 °C and preferably above 160 °C.
- 25 4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that the esters used in the drilling mud have a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5 °C of no more than 55 mPa.s and preferably of no more than 45 mPa.s.
- 30 5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that no more than 35% by weight of the unsaturated C_{16-24} monocarboxylic acids present in the ester are derived from di- and polyolefinically unsaturated acids and at least about 60% by weight are preferably monoolefinically unsaturated.
- 35 6. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that more than 45% by weight and preferably more than 55% by weight of the C_{16-24} monocarboxylic acids present in the ester mixture are derived from di- and/or polyolefinically unsaturated acids.
- 40 7. The use claimed in claims 1 to 6, characterized in that residues of saturated C_{16-18} carboxylic acids present in the ester mixture make up no more than 20% by weight and, in particular, no more than 10% by weight, but preferably contain fewer carbon atoms, preferably 12 to 14 carbon atoms.
- 45 8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that the carboxylic acid residues present in the ester or ester mixture are at least predominantly linear and are preferably of vegetable and/or animal origin, being derived in particular from triglycerides of vegetable origin and/or fish oils and fats.
- 50 9. The use claimed in claims 1 to 8, characterized in that the esters are used in drilling fluids which, in the invert drilling mud, contain the finely disperse aqueous phase together with the continuous ester-based oil phase in quantities of 5 to 45% by weight and preferably in quantities of 5 to 25% by weight.
- 55 10. The use claimed in claims 1 to 9, characterized in that the alcohol radicals of the esters used are derived from straight-chain and/or branched, saturated alcohols preferably containing from 4 to 10 C atoms.
11. Mineral-oil-free invert drilling fluids which are suitable for the offshore development of oil and gas occurrences and which, in a continuous oil phase based on ester oils, contain a disperse aqueous phase together with emulsifiers, thickeners, weighting agents, fluid loss additives and, if desired, other

standard additives, characterized in that the oil phase consists at least predominantly of esters of monofunctional alcohols containing 2 to 12 C atoms and olefinically mono- and/or polyunsaturated monocarboxylic acids containing 16 to 24 C atoms and in that the w/o emulsion is mildly alkalized and, where lime is added as alkali reserve, the quantity added should not exceed about 2 lb/bbl (lime/oil mud) and is preferably slightly smaller.

5

12. An invert drilling fluid as claimed in claim 11, characterized in that the oil mud does not contain highly hydrophilic bases, such as alkali hydroxides, or highly hydrophilic amines, such as diethanolamine, and in that limited quantities of metal oxides of the zinc oxide type are optionally present as alkali reserve in addition to or instead of lime.

10

13. Drilling fluids as claimed in claims 11 and 12, characterized in that they have a plastic viscosity (PV) in the range from 10 to 60 mPa.s and a yield point (YP) in the range from 5 to 40 lb/100 ft², as measured at 50 °C.

15

14. Drilling fluids as claimed in claims 11 to 13, characterized in that their disperse water content is from 5 to 45% by weight and preferably from 10 to 25% by weight and, in particular, contains dissolved salts of the CaCl₂ and/or KCl type.

20

15. Drilling fluids as claimed in claims 11 to 14, characterized in that the oil phase of the invert mud has a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5 °C of below 50 mPa.s and preferably not exceeding 40 mPa.s.

Revendications

1. Utilisation d'esters sélectionnés fluides et pompables dans la plage de températures allant de 0 à 5 °C, à base d'alcools monofonctionnel ayant de 2 à 12 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques non saturés oléfiniquement une et/ou plusieurs fois, ayant de 16 à 24 atomes de carbone, en tant que phase huileuse ou la fraction au moins prépondérante de la phase huileuse de boues de fluides de forage inverse qui conviennent pour la mise en exploitation off-shore qui ménagent l'environnement, de gisements de pétrole ou de gaz naturel et qui renferment dans une phase huileuse continue, une phase aqueuse dispersée ainsi que des agents émulsionnants, des agents de ballast, des additifs de perte de fluide, des agents de formation de la viscosité et, si désiré, d'autres additifs usuels conjointement à une réserve d'alcali, avec la réserve que l'on renonce à l'utilisation conjointe de bases fortes hydrophiles comme un hydroxyde alcalin et/ou la diéthanolamine et qu'une addition de chaux éventuellement présente, est limitée au montant maximum environ de 2l/bbl de fluide de forage (5,70 Kg m³).

30

35

2. Mode d'exécution selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des esters qui dérivent pour plus de 70 % en poids, de préférence plus de 90 % en poids, d'acides carboxyliques non saturés oléfiniquement de la gamme de C₁₈ à C₂₄.

40

3. Mode d'exécution selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les esters mis en jeu dans la boue de forage possèdent des valeurs de solidification (point d'écoulement et point de solidification) en dessous de -15 °C et ainsi des points d'inflammation au-dessus de 100 °C, de préférence au-dessus de 160 °C.

45

4. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les esters mis en oeuvre dans la boue de forage possèdent dans la plage de températures allant de 0 à 5 °C, une viscosité Brookfield (RVT) qui n'est pas supérieure à 55 mPas, de préférence pas plus de 45 mPas.

50

5. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les restes d'acides monocarboxyliques en C₁₆ à C₂₄ non saturés qui sont présents dans l'ester dérivent pour pas plus de 35 % en poids d'acides non saturés deux ou plusieurs fois oléfiniquement et sont insaturés pour cela de préférence pour au moins environ 60 % en poids une fois oléfiniquement.

55

6. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les acides monocarboxyliques en C₁₆ à C₂₄ présents dans le mélange d'esters dérivent pour plus de 45 % en poids, de préférence pour plus de 55 % en poids d'acides non saturés deux et/ou plusieurs fois oléfiniquement.

7. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 6 caractérisé en ce que les restes d'acides carboxyliques saturés dans la gamme de C_{16} à C_{18} présents dans le mélange d'esters ne représentent pas plus de 20 % en poids et en particulier pas plus de 10 % en poids et se situent de préférence cependant dans la zone des nombres de carbones inférieurs, en particulier dans la zone de C_{12} à C_{14} .
- 5 8. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les restes d'acides carboxyliques qui sont présents dans l'ester ou le mélange d'esters sont principalement à chaîne droite et pour cela de préférence d'origine végétale et/ou animale et dérivent en particulier de triglycérides d'origine végétale et/ou d'huiles ou de graisses de poisson.
- 10 9. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on met en utilisation dans les fluides de forage des esters qui contiennent dans la boue de fluide de forage inverse conjointement à la phase huileuse continue à base d'esters, la phase aqueuse finement dispersée en quantités allant de 5 à 45 % en poids, de préférence de 5 à 25 % en poids.
- 15 10. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les restes d'alcool des esters mis en oeuvre dérivent d'alcools saturés à chaîne droite et/ou ramifiée ayant de préférence de 4 à 10 atomes de carbone.
- 20 11. Fluides de forage inverse, dépourvus d'huile minérale qui conviennent pour la mise en exploitation offshore de gisements de pétrole ou de gaz naturel et qui contiennent dans une phase huileuse continue à base d'huiles estérifiées une phase huileuse dispersée conjointement à des agents émulsionnants, des agents épaississants, des agents de ballast, des additifs de perte de fluides et si désiré d'autres additifs usuels, caractérisés en ce que la phase aqueuse est formée pour une partie au moins
- 25 prépondérante d'esters d'alcools monofonctionnels ayant de 2 à 12 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques oléfiniquement mono et/ou plusieurs fois insaturés ayant de 16 à 24 atomes de carbone, qu'en outre l'émulsion W/O est formulée sous forme faiblement alcaline et que par addition de chaux cette réserve d'alcali ne dépasse pas des quantités environ de 2 lb/bbl (fluide huileux), (5,70 Kg m^3 , de préférence se situe légèrement en dessous.
- 30 12. Fluide de forage inverse selon la revendication 11, caractérisé en ce que dans le fluide huileux, ni base fortement hydrophile, comme des hydroxydes alcalins, ni amine fortement hydrophile, comme la diéthanolamine, ne sont présents, le cas échéant cependant à côté de ou à la place de la chaux, des quantités limitées d'oxydes métalliques du type de l'oxyde de zinc sont présentés en tant que réserve
- 35 d'alcali.
13. Fluides de forage selon les revendications 11 et 12, caractérisés en ce qu'ils possèdent une viscosité plastique (PV) dans la tranche de 10 à 60 mPas et une limite d'écoulement (Yield Point YP) dans la zone de 5 à 40 lb/100 ft² (2394 à 19150 Pa/100 ft²) respectivement déterminés à 50 °C.
- 40 14. Fluides de forage selon les revendications 11 à 13, caractérisés en ce que leur fraction aqueuse dispersée représente de 5 à 45 % en poids de préférence de 10 à 25 % en poids et renferme en particulier des sels du type Cl_2Ca et/ou ClK dissouts.
- 45 15. Fluides de forage selon les revendications 11 à 14, caractérisés en ce que la phase huileuse de la boue inverse possède dans la tranche de températures allant de 0 à 5 °C une viscosité Brookfield (RVT) en dessous de 50 mPas, de préférence au-dessus de 40 mPas.
- 50
- 55

THE USE OF SELECTED ESTER OILS IN
DRILLING FLUIDS AND MUDS

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

This invention relates to new drilling fluids based on ester oils and to invert drilling muds based thereon which combine high ecological compatibility with good stability and performance properties.

2. State of Related Art

It is known that liquid drilling fluids for sinking bores in rock and bringing up the rock cuttings are slightly thickened, water-based or oil-based fluid systems. Oil-based systems are being increasingly used in practice, particularly in offshore drilling or in the penetration of water-sensitive layers.

Oil-based drilling fluids are generally used in the form of so-called invert emulsion muds which consist of a three-phase system, namely: oil, water and finely divided additives, including in particular emulsifiers and emulsifier systems, weighting agents, fluid loss additives, alkali reserves, viscosity regulators and the like, for stabilizing the system as a whole and for establishing the desired performance properties. Full particulars can be found, for example, in the Article by P. A. Boyd et al entitled "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" in the Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 to 142 and in the Article by R. B. Bennet entitled "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" in Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 to 981 and the literature cited therein.

Oil-based drilling fluids were originally made from diesel oil fractions containing aromatic constituents. For the purposes of detoxification and reducing the ecological problems thus created, it was then proposed to use hydrocarbon fractions substantially free from aromatic compounds - now also known as "nonpolluting oils" - as the continuous oil phase, cf. the literature cited above. Although certain advances were achieved in this way through elimination of the aromatic compounds, a further reduction in the environmental problems caused by drilling fluids of the above type seems to be urgently required. This applies in particular to the sinking of offshore wells for the development of oil and gas sources because the marine ecosystem is particularly sensitive to the introduction of toxic and non-readily degradable substances.

The relevant technology has for some time recognized the significance of ester-based oil phases for solving these problems. Thus, U.S. Patents 4,374,737 and 4,481,121 describe oil-based drilling fluids in which nonpolluting oils are said to be used. Non-aromatic mineral oil fractions and vegetable oils of the peanut oil, soybean oil, linseed oil, corn oil and rice oil type, and even oils of animal origin, such as whale oil, are mentioned alongside one another as nonpolluting oils of equivalent rank. The ester oils of vegetable and animal origin mentioned here are all triglycerides of natural fatty acids which are known to be environmentally safe and which, ecologically, are distinctly superior to hydrocarbon fractions, even where they have been de-aromatized.

Interestingly, however, not one of the Examples in the US patents cited above mentions the use of such natural ester oils in invert emulsion drilling muds. Mineral oil fractions are used throughout as the continuous oil phase.

In its general descriptive part, U.S. 4,481,121 mentions not only triglycerides, but also a commercial product "Arizona 208" of the Arizona Chemical Company, Wayne, N.J., which is a purified isooctyl-monoalcohol ester of high-

purity tall oil fatty acids. An ester of a monofunctional alcohol and monofunctional carboxylic acids, mentioned for the first time here, is described as equivalent to triglycerides of natural origin and/or de-aromaticized hydrocarbon fractions.

The cited US patent does not contain any reproducible Examples relating to the use of such an ester of monofunctional components.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

Other than in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers expressing quantities of ingredients or reaction conditions used herein are to be understood as modified in all instances by the term "about".

The investigations on which the present invention is based have shown that the use of readily degradable oils of vegetable and/or animal origin, which was considered in the prior art, is not feasible for practical reasons. The rheologic properties of such oil phases cannot be controlled for the wide temperature range required in practice of 0 to 5°C on the one hand up to 250°C and higher on the other hand.

The teaching of the present invention is based on the observation that it is in fact possible to produce oil-based invert drilling fluids based on ester oils of high environmental compatibility which correspond in their storage and in-use behavior to the best of the hitherto known oil-based drilling fluids, but have the additional advantage of increased environmental compatibility. Two key observations in this regard dominate the teaching according to the invention:

The triglycerides accumulating in the form of natural oils are not suitable for the production of mineral-oil-free oil-based invert drilling fluids, whereas the esters of monofunctional carboxylic acids with monofunctional al-

cohols derived from those oils or fats are suitable for the production of such drilling fluids. The second key observation is that ester oils of the present type do not in fact show the same in-use behavior as the mineral oil fractions used hitherto based purely on hydrocarbons. In practical application, the ester oils of monofunctional components of the invention undergo partial hydrolysis, resulting in the formation of free fatty acids. These free fatty acids react in turn with the alkaline constituents always present in invert drilling fluids, for example with the alkali reserve used to prevent corrosion, to form the corresponding salts. However, salts of highly hydrophilic bases and the acids in the range of from about C_{16} to C_{24} commonly encountered in fats and oils of natural origin are known to be compounds having comparatively high HLB values which lead in particular to the formation and stabilization of o/w emulsions. Use is made of this to a very considerable extent in the field of detergents and cleaning preparations. However, the formation of undesirably large quantities of such o/w emulsifier systems must interfere with the w/o emulsions required for solving the problem addressed by the invention and, hence, leads to problems. The teaching of the present invention as described in the following shows how invert drilling fluids based on ester oils can be effectively used in practice despite these difficulties inherent in the system.

In a first embodiment, therefore, the present invention relates to the use of selected esters - flowable and pumpable at temperatures in the range of from 0 to 5°C - of monofunctional C_{2-12} alcohols (alkanols) and olefinically mono- and/or polyunsaturated C_{16-24} monocarboxylic acids or mixtures thereof with small quantities of other, more especially saturated monocarboxylic acids as the oil phase, or at least a substantial part of the oil phase, of invert drilling muds which contain in a continuous oil phase a disperse aqueous phase and also emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives and, if desired, other stand-

ard additives together with an alkali (alkaline) reserve, with the proviso that strong hydrophilic bases, such as alkali metal hydroxides and/or diethanolamine, are not used in significant quantities. Lime (calcium hydroxide) is often added as the alkali reserve, more especially for protection against intrushes of CO₂ and/or H₂S into the drilling fluid and hence for protection against corrosion. An addition of lime such as this may be used as the alkali reserve in accordance with the invention. However, it is important to ensure that only comparatively small quantities of this alkaline component are incorporated. In a preferred embodiment of the invention, the maximum addition of lime is of the order of 2 lb/bbl (lime/oil mud) and is thus distinctly below the quantities typically used in practice in oil-based invert drilling fluids.

In another embodiment, the invention relates to mineral-oil-free invert drilling fluids which are suitable for the offshore development of oil and gas sources and, in a continuous oil phase based on ester oils, contain a disperse aqueous phase together with emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives and, if desired, other standard additives. The new drilling fluids are characterized in that the oil phase consists at least substantially of esters of monofunctional C₂₋₁₂ alcohols and olefinically mono- and/or polyunsaturated C₁₆₋₂₄ monocarboxylic acids and in that the w/o emulsion is mildly alkalized and, where lime is added, this alkali reserve preferably does not exceed quantities of about 2 lb/bbl (lime/oil mud). The lime content is preferably slightly below this limit.

The ester oils selected in accordance with the invention which are intended to form the entire continuous oil phase of the invert drilling muds or at least a substantial part thereof (i.e. over 50% by weight thereof) are discussed first in the following.

As already stated, an important criterion lies in the choice of esters which may be assigned to the class of reaction products of monofunctional carboxylic acids with

monofunctional acohols. In addition, however, it is intended in accordance with the invention exclusively or at least predominantly to use C₁₆-C₂₄ carboxylic acids within this class. The carboxylic acids may be derived from un-
5 branched or branched hydrocarbon chains, preferably linear chains. Monocarboxylic acids of this type and of the C₁₆ to C₂₄ range and esters thereof are unsuitable as predominantly saturated hydrocarbon compounds due to their comparatively high solidification points. Even then, however, esters of
10 this type are flowable and pumpable down to temperatures of 0 to 5°C providing an adequate level of olefinically unsaturated ester constituents is guaranteed. In the preferred embodiment of the invention, therefore, esters of the described type of which more than 70% by weight and preferably more than 80% by weight are derived from
15 olefinically unsaturated C₁₆₋₂₄ carboxylic acids are used. Important natural starting materials are carboxylic acid mixtures which contain at least 90% by weight olefinically unsaturated carboxylic acids in the above C range. The
20 unsaturated carboxylic acids may be mono- and/or polyolefinically unsaturated. Where carboxylic acids or carboxylic acid mixtures of natural origin are used, the double ethylenic double bond in particular and, to a lesser extent, even a triple ethylenic double bond per carboxylic
25 acid molecule plays a role in addition to a single ethylenic double bond in the molecule. Particulars of this are given in the following.

In conjunction with the choice of esters of monofunctional reactants in accordance with the invention, the
30 choice of such a comparatively highly unsaturated carboxylic acid component in the ester oils ensures that the ester oils and, ultimately, the final invert emulsions show the rheologic properties required in practice, particularly at relatively low temperatures. The comparatively highly
35 unsaturated ester oils containing 16 to 24 C atoms in the monocarboxylic acid component, which are used in accordance with the invention, have solidification points (pour point

and setting point) below -10°C and more especially below -15°C in the preferred embodiment. Despite this high mobility at low temperatures, the molecular size of the ester oil prescribed in accordance with the invention ensures that the flashpoints of the ester oils are sufficiently high, being at least 80°C , and generally exceeding a temperature limit of approximately 100°C . Ester oils having flashpoints above 160°C are preferred. Ester oils of the described type showing high mobility, even at low temperatures, and having flashpoints of 185°C or higher can be produced without difficulty.

In conjunction with these high flashpoints determined by the size of the molecule, it is possible at the same time to ensure that the viscosity values are within the required limits. Thus, preferred ester oils of the described type show a Brookfield (RVT) viscosity at a temperature of 0 to 5°C of not more than 55 mPa.s and preferably of at most 45 mPa.s or lower. It is possible to adjust values of 30 or even higher, for example in the range of from 20 to 25 mPa.s , at temperatures in the range indicated.

Among the unsaturated ester oils suitable for use in accordance with the invention, there are two sub-classes of particular importance.

The first of these sub-classes is based on unsaturated C_{16-24} monocarboxylic acids of which no more than about 35% by weight are diolefinically and, optionally, polyolefinically unsaturated. In their case, therefore, the content of di- and polyunsaturated carboxylic acid residues in the ester oil is comparatively limited. Within this sub-class it is preferred that at least about 60% by weight of the carboxylic acid residues are monoolefinically unsaturated.

In contrast to the first sub-class described above, the second sub-class of ester oils of particular significance is derived from C_{16-24} unsaturated monocarboxylic acid mixtures of which more than 45% by weight and preferably more than 55% by weight are derived from diolefinically

and/or polyolefinically unsaturated acids within the above C range.

5 The most important monoethylenically unsaturated carboxylic acids within the above carbon range are hexadecenoic acid (palmitoleic acid (C_{16})), oleic acid (C_{18}), the related ricinoleic acid (C_{18}) and erucic acid (C_{22}). The most important di-unsaturated carboxylic acid within the range in question here is linoleic acid (C_{18}) while the most important triethylenically unsaturated carboxylic acid is
10 linolenic acid (C_{18}).

Selected individual esters formed from an unsaturated monocarboxylic acid and a monoalcohol can be used as the ester oil in accordance with the invention. One example of such esters are the esters of oleic acid, for example of
15 the oleic acid isobutyl ester type. So far as the rheology of the system is concerned and/or for reasons of availability, it is frequently desirable to use esters from acid mixtures. This is of importance so far as meeting the above-stated specifications of the two sub-classes for
20 preferred ester oils is concerned.

As already mentioned, the first of these two sub-classes is distinguished by the fact that its content of di-unsaturated and polyunsaturated acids is limited and does not exceed about 35% by weight. Vegetable oils of
25 natural origin, of which the hydrolysis or transesterification gives mixtures of carboxylic acids or carboxylic acid esters of the type required here, are for example palm oil, peanut oil, castor oil and, in particular, rapeseed oil. Suitable rapeseed oils are both traditional
30 types of high erucic acid content and also the more modern types of reduced erucic acid content and increased oleic acid content.

Ester oils of the first sub-class which correspond to this definition are particularly important for the simple
35 reason that problems possibly arising from the lack of stability to oxidation are reduced. In practice, the drilling fluid is of course continuously pump-circulated

and, in the process, is brought constantly into contact with atmospheric oxygen, often over a large area and at at least slightly elevated temperatures, for the purpose of separating out the rock cuttings brought up, for example by sieving.

However, carboxylic acid mixtures of the second subclass mentioned above are also of considerable practical significance for use in accordance with the invention. This is attributable in part to their broad accessibility from natural fats of animal and/or vegetable origin. Classic examples of oils which have a high content of C_{16-18} or C_{16-22} carboxylic acids and which, at the same time, contain at least about 45% of at least diethylenically unsaturated carboxylic acids are cottonseed oil, soybean oil, sunflower oil and linseed oil. The tall oil acids isolated during the recovery of cellulose also fall within this range. However, starting materials of the last type are generally distinguished by more or less large additional contents of resin constituents. A typical animal starting material for the production of corresponding carboxylic acid mixtures is fish oil, particularly herring oil.

As already mentioned, the ester oils used in accordance with the invention can be certain selected individual esters corresponding to the above definition. However, mixtures of esters of corresponding monocarboxylic acids and monoalcohols will normally be present. In this regard, the scope of the invention encompasses above all those mixtures which, on the one hand, meet the viscosity requirement according to the invention and of which, on the other hand, at least 50% comprise the monofunctional esters of the olefinically mono- and/or polyunsaturated C_{16-24} carboxylic acids. Ester constituents and, in particular, carboxylic acid esters of monofunctional alcohols and monofunctional carboxylic acids of different constitution may be present as minor constituents of the mixture providing the mixture has the required property profile. This is important where carboxylic acid mixtures of natural origin

are used. Natural starting materials such as these generally also contain more or less large proportions of saturated carboxylic acids, often including linear C₁₆₋₁₈ carboxylic acids. Saturated fatty acids of this type and their esters readily give rise to rheologic difficulties due to their comparatively high melting points. According to the invention, therefore, saturated C₁₆₋₁₈ carboxylic acids preferably make up no more than 20% by weight and, in particular, no more than 10% by weight of the ester oils.

By contrast, the presence of saturated carboxylic acids containing less than 16 carbon atoms and, more especially, from 12 to 14 carbon atoms is more acceptable. In small quantities, the contents of such lower, fully saturated fatty acids often present in natural starting materials are frequently valuable mixture components in the context of the problem addressed by the invention. Their esters are not vulnerable to oxidation under practical in-use conditions and their rheologic properties promote the objective of the invention, namely to replace the pure hydrocarbon oils hitherto solely used in practice by ester oils or ester oil fractions.

The alcohol radicals of the esters or ester mixtures according to the invention are preferably derived from straight-chain and/or branched-chain saturated alcohols, particular significance being attributed to alcohols containing at least 3 C atoms and, more especially, to alcohols containing up to about 10 C atoms. The alcohols can also be of natural origin, in which case they have normally been obtained from the corresponding carboxylic acids or their esters by hydrogenating reduction. However, the invention is by no means limited to starting materials of natural origin. Both on the monoalcohol side and on the monocarboxylic acid side, the starting materials of natural origin may be partly or completely replaced by corresponding components of synthetic origin. Typical examples of alcohols are the corresponding oxo alcohols (branched alcohols) and the linear alcohols obtained by the Ziegler

process. Similarly, monocarboxylic acid components present in particular in carboxylic acid mixtures can be derived from petrochemical synthesis. However, the advantages of starting materials of natural origin lie in particular in their proven lower toxicologic values, their ready degradability and their ready accessibility. The natural destruction of the used oil mud ultimately required presupposes that ester oils of the type described herein be both aerobically and anaerobically degradable.

However, one important limitation is associated with the use of these ester oils in invert oil muds of the type used in the present invention. This limitation arises out of the difficulty mentioned at the beginning that, in principle, the carboxylic acid esters are vulnerable to hydrolysis and, accordingly, have to behave differently than the pure hydrocarbon oils hitherto used.

Invert drilling muds of the type used herein contain the finely disperse aqueous phase, normally together with the continuous oil phase, in quantities of from 5 to 45% by weight and preferably in quantities of from 5 to 25% by weight. Particularly preferred is the range of 10 to 25% by weight of disperse aqueous phase. This precondition from the constitution of conventional drilling muds also applies to the ester-based invert drilling muds of the invention. It is clear that, in continuous practical operation, disturbances of the equilibrium can occur in the multiphase system as a result of partial ester hydrolysis.

The situation is complicated by the fact that, in practice, drilling muds of the present type always contain an alkali reserve. This alkali reserve is particularly important in affording protection against corrosion caused by unexpected intrushes of acidic gases, particularly CO_2 and/or H_2S . The danger of corrosion to the drill pipe requires the safe establishment of pH values at least in the mildly alkaline range, for example in the range from pH 8.5 to 9 and higher.

In oil muds based on pure hydrocarbon fractions as the

oil phase, strongly alkaline and, at the same time, highly hydrophilic inorganic or organic additives are generally used in practice without any difficulty. Particular significance can be attributed to the alkali hydroxides and, in particular, to sodium hydroxide on the one hand or to highly hydrophilic organic bases, diethanolamine and/or triethanolamine being particularly typical additives for binding impurities of H_2S . In addition to and/or instead of the highly hydrophilic inorganic and organic bases mentioned here, lime or even more weakly basic metal oxides, especially zinc oxide or comparable zinc compounds, are particularly important as the alkali reserve. Lime in particular is widely used as an inexpensive alkalizing agent. It may safely be used in comparatively high quantities of, for example, from 5 to 10 lb/bbl (lime/oil mud) or even higher.

The use of the ester-based oil muds of the invention requires a departure from standard practice so far as these variables are concerned. It is of course necessary in this case, too, to ensure that the pH value of the drilling mud is kept at least in the mildly alkaline range and that a sufficient quantity of alkali reserve is available for unexpected intrushes of, in particular, acidic gases. At the same time, however, the ester hydrolysis should not be undesirably promoted and/or accelerated by such an alkali content.

Thus, in the preferred embodiment of the invention, no significant quantities of highly hydrophilic, inorganic and/or organic bases are used in the oil mud. In particular, the invention does not use alkali hydroxides or highly hydrophilic amines of the diethanolamine and/or triethanolamine type. Lime may be effectively used as the alkali reserve. In that case, however, it is best to limit the maximum quantity of lime used in the drilling mud to around 2 lb/bbl or slightly lower, for example to between 1 and 1.8 lb/bbl (lime/drilling mud). In addition to or instead of lime, it is also possible to use other known alkali reserves, including in particular the less basic metal

oxides of the zinc oxide type and other comparable zinc compounds. However, even where acid-binding agents such as these are used, it is important not to use excessive amounts to prevent unwanted premature ageing of the drilling mud accompanied by an increase in viscosity and hence a deterioration in the rheologic properties. The particular aspect of the teaching according to the invention prevents or at least limits the formation of unwanted quantities of highly active o/w emulsifiers to such an extent that the favorable rheologic properties are maintained for long periods in operation, even in the event of thermal ageing. In relation to the recommendations of the prior art which have hitherto remained in the realm of theoretical considerations, this represents a significant surplus which actually enables the low toxic properties of ester oils of the present type to be utilized in practice for the first time.

The esters based on olefinically unsaturated C_{16-24} monocarboxylic acids defined in accordance with the invention, which flow and can be pumped at temperatures in the range from 0 to 5°C, generally make up at least about half the continuous oil phase of the drilling mud. However, preferred oil phases are those in which esters or ester mixtures of the type according to the invention are very much predominantly present. In one particularly important embodiment of the invention, the oil phase consists almost entirely of such ester oils. Components suitable for mixing with the ester oils defined in accordance with the invention are, in particular, selected other ester oil fractions which are described in application Serial No.

(D 8524 "Drilling Fluids and Muds Containing Selected Ester Oils"), filed of even date herewith. The invention also encompasses mixtures with such other selected ester oils. These ester oils, which are described in the above copending application, incorporated herein by reference, are esters of monofunctional C_{2-12} alcohols and saturated aliphatic C_{12-16} monocarboxylic acids.

The following rheologic data apply to the rheology of preferred invert drilling muds according to the invention: plastic viscosity (PV) in the range of from 10 to 60 mPa.s and preferably in the range of from 15 to 40 mPa.s, yield point (YP) in the range of from 5 to 40 lb/100 ft² and preferably in the range of from 10 to 25 lb/100 ft², as measured at 50°C. Full information on the determination of these parameters, on the measurement techniques used and on the otherwise standard composition of the invert oil muds described herein can be found in the prior art cited above and, for example, in "Manual of Drilling Fluids Technology" published by BAROID DRILLING FLUIDS, INC., cf. in particular the Chapter entitled "Mud Testing - Tools and Techniques" and "Oil Mud Technology", which is freely available to interested experts. In the interests of fullness of disclosure, the following summary observations may be made:

Emulsifiers suitable for use in practice are systems which are capable of forming the required w/o emulsions. Selected oleophilic fatty acid salts, for example those based on amidoamine compounds, are particularly suitable, examples being described in the already cited U.S. Patent No. 4,374,737 and the literature cited therein. One particularly suitable type of emulsifier is the product marketed under the name of "EZ-MULTM" by BAROID DRILLING FLUIDS, INC.

Emulsifiers of the above type are marketed in the form of concentrates and can be used, for example, in quantities of from 2.5 to 5% by weight and more especially in quantities of from 3 to 4% by weight, based in each case on the ester oil phase.

In practice, organophilic lignite is used as a fluid-loss additive and forms an impervious coating in the form of a substantially water-impermeable film over the walls of the well. Suitable quantities are, for example, in the range of from 15 to 20 lb/bbl or in the range of from 5 to 7% by weight, based on the ester oil phase.

In drilling muds of the present type, the thickener normally used to create viscosity is a cationically modified, finely divided organophilic bentonite which can be used in quantities of from 8 to 10 lb/bbl or in the range of from 2 to 4% by weight, based on the ester oil phase. The weighting agent normally used in practice to establish the necessary pressure equalization is barite which is added in quantities adapted to the particular conditions to be expected in the well. For example, it is possible by addition of barite to increase the specific gravity of the drilling mud to values of up to about 2.5 and preferably in the range from 1.3 to 1.6.

In invert drilling muds of the present type, the disperse aqueous phase is charged with soluble salts, generally calcium chloride and/or potassium chloride, the aqueous phase preferably being saturated with the soluble salt at room temperature.

The emulsifiers or emulsifier systems mentioned above can also be used to improve the oil wettability of the inorganic weighting materials. In addition to the amino-amides already discussed, alkyl benzenesulfonates and imidazoline compounds are further examples. Additional information on the relevant prior art can be found in the following literature references: GB 2,158,437, EP 229 912 and DE 32 47 123.

One important application for the new drilling fluids is in offshore drilling for the development of oil and/or gas sources, to provide technically useful drilling fluids of high ecological compatibility. The use of the new drilling fluids is of particular importance in, but is not limited to, the offshore sector. The new drilling fluids can also be used quite generally for land-supported drilling, including for example geothermal drilling, water drilling, geoscientific drilling and mine drilling. In this case, too, the ester-based drilling fluids selected in accordance with the invention basically simplify ecotoxic problems to a considerable extent. In addition, the

drilling fluids based in accordance with the invention on the co-use of ester oils of the described type are also distinguished by distinctly improved lubricity. This is particularly important when the path of the drill pipe and hence the well deviate from the vertical during drilling, for example at considerable depths. In such cases, the rotating drill pipe readily comes into contact with the well wall and embeds itself therein. Ester oils of the type used as oil phase in accordance with the invention have a distinctly better lubricating effect than the mineral oils hitherto used, which is an important advantage of the present invention.

The invention will be illustrated but not limited by the following examples.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

An invert drilling mud was prepared using an undistilled isobutyl rapeseed oil ester as the continuous oil phase. This rapeseed oil ester was based on a mixture of predominantly unsaturated, straight-chain carboxylic acids which correspond substantially to the following distribution: 60% oleic acid, 20% linoleic acid, 9 to 10% linolenic acid, olefinically unsaturated C_{20-22} monocarboxylic acids approximately 4%, remainder saturated monocarboxylic acids predominantly in the C_{16-18} range.

The rapeseed oil ester used had the following characteristic data: density (20°C) 0.872 g/cm³; pour point below -15°C; flash point (DIN 51584) above 180°C; acid value (DGF-C-V 2) 1.2; viscosity at 0°C 32 mPa.s, viscosity at 5°C 24 mPa.s; no aromatic compounds.

An invert drilling mud was conventionally prepared using the following mixture constituents:

230	ml rapeseed oil fatty acid ester
26	ml water
6	g organophilic bentonite (GELTONE tm , a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC. of Aberdeen, Scotland)

0.2 g lime

6 g water in oil emulsifier ("EZ-MULtm", a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

340 g barite

9.2 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

20 g organophilic lignite ("DURATONEtm", a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

Plastic viscosity (PV), yield point (YP) and gel strength after 10 seconds and 10 minutes were first determined on the material before ageing by viscosity measurement at 50°C.

The invert drilling mud was then aged for 16 h at 125°C in an autoclave in a so-called "roller oven" to determine the effect of temperature on the stability of the emulsion. The viscosity values were then redetermined at 50°C.

The following results were obtained:

	Unaged material	Aged material
Plastic viscosity (PV)	35	62
Yield point (YP)	21	24
Gel strength (lb/100 ft ²)		
10 seconds	12	12
10 minutes	14	15

COMPARISON EXAMPLE 1

Another invert drilling mud was prepared in the same way as in Example 1, except that on this occasion the quantity of lime was increased to 4 g, i.e. drastically beyond the limit of approximately 2 lb/bbl.

Once again, the viscosity values and gel strength of the material were determined before and after ageing. The following results were obtained:

		Unaged material	Aged material
5	Plastic viscosity (PV)	41	cannot be meas- ured
10	Yield point (YP)	22	cannot be meas- ured
	Gel strength (lb/100 ft ²)		
	10 seconds	11	74
15	10 minutes	17	72

EXAMPLE 2

20 Another invert drilling mud was prepared with a continuous oil phase. The oil phase consisted of distilled oleic acid isobutyl ester which has the following characteristic data: density (20°C) 0.86 g/cm³; viscosity (20°C) 8 to 10 mPa.s; pour point below -25°C; flash point 25 (DIN 51584) above 185°C; acid value (DGF-C-V 2) below 1; no aromatic compounds.

A drilling mud of the following composition was prepared:

210	ml	isobutyl oleate
30	6	g fatty-acid-based emulsifier (INVERMUL tm , a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
	6	g organophilic bentonite (GELTONE II tm , a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
35	13	g organophilic lignite (DURATONE tm , a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
	1	g lime
40	3	g water in oil emulsifier (EZ-MUL tm , a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
	270	g barite
45	58.2	g saturated aqueous CaCl ₂ solution

Plastic viscosity, yield point and gel strength after 10 seconds and 10 minutes were determined before and after ageing (16 h at 125°C in a roller oven) in the same way as in Example 1. The results obtained are shown below. In the formulation used here, 1.2 kg lime substantially corresponds to the limit of 2 lb/bbl.

	Unaged material	Aged material
Plastic viscosity (PV)	46	41
Yield point (YP)	35	32
Gel strength (lb/100 ft ²)		
10 seconds	17	18
10 minutes	21	29

COMPARISON EXAMPLE 2

Another invert drilling oil emulsion was prepared using the formulation of Example 2, except that the addition of lime was increased to 2 g and hence to clearly beyond the limit of 2 lb/bbl. The plastic viscosity, yield point and gel strength of the material before and after ageing are shown in the following:

	Unaged material	Aged material
Plastic viscosity (PV)	53	46
Yield point (YP)	61	45
Gel strength (lb/100 ft ²)		
10 seconds	33	24
10 minutes	40	29

CLAIMS

1. An invert emulsion drilling mud free of mineral oil comprising
 - A. a continuous oil phase composed predominantly of at least one monocarboxylic acid ester of a C₂-C₁₂ monofunctional alcohol wherein the monocarboxylic acid contains from 16 to 24 carbon atoms and is olefinically mono- or poly-unsaturated,
 - B. a disperse aqueous phase,
 - C. at least one emulsifier,
 - D. at least one weighting agent,
 - E. at least one fluid loss additive, and
 - F. a mild alkaline reserve.
2. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the mild alkaline reserve in F is at least one of a metal oxide or lime wherein the quantity of lime does not exceed about 2 lb/bbl of drilling mud.
3. The invert emulsion mud of Claim 2 wherein the metal oxide is zinc oxide.
4. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the disperse aqueous phase B contains at least one of CaCl₂ or KCl as a dissolved salt.
5. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein from about 5 to about 45% by weight of component B is present therein.
6. The invert emulsion mud of Claim 5 wherein from about 10 to about 25% by weight of component B is present therein.
7. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein component A has a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5°C of below 50 mPa.s.
8. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the invert emulsion mud has a plastic viscosity (PV) in the range of from about 10 to about 60 mPa.s and a yield point (YP) in the range of from about 5 to about 40 lb/100

ft², as measured at 50°C.

9. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein component A also contains small quantities of esters of saturated monocarboxylic acids.
10. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in component A the oil phase contains at least about 70% by weight of the at least one monocarboxylic acid ester.
11. The invert emulsion mud of Claim 10 wherein about 80% by weight of the at least one monocarboxylic acid ester is present.
12. The invert emulsion mud of Claim 10 wherein about 90% by weight of the at least one monocarboxylic acid ester is present.
13. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the at least one monocarboxylic acid ester of component A has a pour point and setting point below about -10°C, and a flash point above about 100°C.
14. The invert emulsion mud of Claim 13 wherein the pour point and setting point is below about -15°C, and the flash point is above about 160°C.
15. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in component A the acid moiety of the at least one monocarboxylic acid ester contains at least about 60% by weight of monoolefinically unsaturated acids and no more than about 35% by weight di- and polyolefinically unsaturated acids.
16. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in component A the acid moiety of the at least one monocarboxylic acid ester contains more than about 45% by weight of either diolefinically unsaturated acids, polyolefinically unsaturated acids, or a mixture of di- and poly-olefinically unsaturated acids.
17. The invert emulsion mud of Claim 16 wherein said percentage is more than about 55%.
18. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in component A the continuous oil phase contains no more

- than about 20% by weight of esters of saturated C₁₆-C₁₈ carboxylic acids.
19. The invert emulsion mud of Claim 18 wherein said percentage is no more than about 10% by weight.
 20. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in the at least one monocarboxylic acid ester of component A the monocarboxylic acid is linear.
 21. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in the at least one monocarboxylic acid ester of component A the alcohol moiety contains from 3 to 10 carbon atoms and is saturated, straight chain or branched.
 22. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 1.
 23. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 4.
 24. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 8.
 25. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 13.
 26. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 15.
 27. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 16.
 28. A drilling fluid free of mineral oil for use in an invert drilling mud comprising
 - A. a continuous oil phase composed predominantly of at least one monocarboxylic acid ester of a C₂-C₁₂ monofunctional alkanol wherein the monocarboxylic acid contains from 16 to 24 carbon atoms and is olefinically mono- or poly-unsaturated, and
 - B. a disperse aqueous phase.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Invert emulsion muds for drilling of gas and oil, which are environmentally safe, and which contain:

- A. a continuous oil phase composed predominantly of at least one monocarboxylic acid ester of a C_2 - C_{12} monofunctional alkanol wherein the monocarboxylic acid contains from 16 to 24 carbon atoms and is olefinically mono- or poly-unsaturated,
- B. a disperse aqueous phase,
- C. at least one emulsifier,
- D. at least one weighting agent,
- E. at least one fluid loss additive, and
- F. a mild alkaline reserve.

Henkel Corporation
300 Brookside Avenue
Ambler, Pa. 19002

HEM/jf
1:18 A:D8523.sp
1:C\wp50\specs\D8523.sp

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USFO)